



IN RE APPLICATION OF: Monika OSWALD

GAU: 1775

SERIAL NO: 10/045,049

EXAMINER: Stein

FILED: January 15, 2002

FOR: A LAYER OBTAINED FROM AN AQUEOUS DISPERSION CONTAINING A SILICON TITANIUM MIXED OXIDE POWDER PREPARED BY FLAME HYDROLYSIS

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Certified copies of the Convention Application(s) corresponding to the above-captioned matter:

- ☒ are submitted herewith
- ☐ were filed in prior application _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
- Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon



Donald K. Drummond, Ph.D.
Registration No. 52,834

Customer Number
22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 11/04)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 63 939.2

Anmeldetag: 22. Dezember 2001

Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Schicht erhalten aus einer wässrigen
Dispersion enthaltend flammenhydrolytisch
hergestelltes Silicium-Titan-Mischoxidpulver

IPC: C 03 C, C 04 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. September 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**Schicht erhalten aus einer wässrigen Dispersion enthaltend
flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-
Mischoxidpulver**

5 Gegenstand der Erfindung ist eine Schicht, welche
flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-
Mischoxidpulver enthält, deren Herstellung und Verwendung

Schichten, die Siliciumdioxid und Titandioxid enthalten
sind bekannt. Sie werden in der Regel durch sogenannte Sol-
10 Gel-Verfahren gewonnen, bei dem Silicium- und Titanalkoxide
in einem organischen Lösungsmittel, gewöhnlich ein Alkohol,
und Wasser gezielt hydrolysiert bzw. polymerisiert werden.
Bei der Polymerisation entsteht zunächst ein Sol und mit
steigender Vernetzung der polymeren Einheiten ein Gel.
15 Dieses Sol kann zum Beispiel durch Tauchbeschichtung auf
ein Substrat aufgebracht werden und durch nachfolgend
thermische behandelt und gesintert werden.

Es ist auch möglich, dass die Titankomponente bereits als
Titandioxid und nicht als Alkoxid zugesetzt wird. Auch
20 kann die Siliciumkomponente zum Teil als Siliciumdioxid
vorliegen.

Aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils im Gel kann es auch
bei extrem langsamer und vorsichtiger Trocknung zu starkem
Schrumpf und Rissbildung kommen. Auf der anderen Seite ist
25 es den niedrigen Feststoffanteil im Gel schwierig,
mechanisch stabile, dicke Schichten zu bilden.

Aufgabe der Erfindung ist es eine Schicht auf einem
Substrat bereitzustellen, die eine hohe mechanische
Stabilität aufweist und frei von Rissen ist. Aufgabe der
30 Erfindung ist ferner ein Verfahren zu deren Herstellung,
das in einem einzigen Beschichtungsschritt zu rissfreien
Schichten führt, wobei die Schichtdicke in weiten Grenzen
variiert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist eine Schicht, welche dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer auf einem Substrat aufgetragenen, wässrigen Dispersion, welche flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-
5 Mischoxidpulver enthält, durch thermische Behandlung erhalten wird. Dabei kann es sich um transparente oder opake Schichten handeln.

Unter wässriger Dispersion ist eine Dispersion mit einem Pulveranteil von 0,1 bis 60 Gew.-% zu verstehen, wobei der
10 bevorzugte Bereich zwischen 2 und 40 Gew.-% liegt. Die Dispersion kann darüberhinaus noch anorganische oder organische Additive aufweisen. So kann zum Beispiel der pH-Wert der Dispersion mit Tetramethylammoniumhydroxid oder Salzsäure eingestellt sein. Die Dispersion kann hergestellt
15 werden nach dem Fachmann bekannten Methoden, wie zum Beispiel mittels eines Dissolvers, mittels Rotor/Stator, Rührwerkskugelmøhlen oder Hochdruckhomogenisatoren, bei denen sich ein unter hohem Druck stehender vordispersierte Ströme selbst mahlen.

20 Unter flammenhydrolytisch ist hierbei die Hydrolyse von Silicium- und Titanverbindungen in der Gasphase in einer Flamme, erzeugt durch die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, zu verstehen. Dabei werden zunächst
hochdisperse, nicht poröse Primärpartikel gebildet, die im
25 weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten und diese weiter zu Agglomeraten zusammenwachsen können. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen können bei der Synthese auch im wesentlichen sphärische Partikel erhalten werden.

Unter Mischoxid ist die innige Vermischung von Titandioxid und Siliciumdioxid auf atomarer Ebene unter Bildung von Si-O-Ti-Bindungen zu verstehen. Daneben können die
30 Primärpartikel auch Bereiche von Siliciumdioxid neben Titandioxid aufweisen. Von den erfindungsgemäß eingesetzten Mischoxidpulvern zu unterscheiden sind physikalische
35 Mischungen von Siliciumdioxid- und Titandioxidpulvern,

deren Verwendung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schichten nicht geeignet sind. Zu unterscheiden sind auch Sole und Gele, die auch Si-O-Ti-Bindungen enthalten können, jedoch aufgrund ihrer porösen Struktur und der

5 herstellungsbedingten niedrigen Füllgrade nicht zur Bildung der erfindungsgemäßen Schichten geeignet sind.

Das Pulver kann ferner Spuren von Verunreinigungen aus den Ausgangsstoffen, wie auch durch den Prozess hervorgerufene Verunreinigungen aufweisen. Diese Verunreinigungen können

10 bis zu 0,5 Gew.-%, in der Regel jedoch nicht mehr als 100 ppm, betragen.

Silicium-Titan-Mischoxidpulver kann zum Beispiel nach der in DE-A-4235996 beschriebenen Methode hergestellt werden, indem Siliciumtetrachlorid und Titan-tetrachlorid vermischt

15 und zusammen mit einem Wasserstoff-Luft-Gemisch verbrannt werden. Weiterhin kann ein Silicium-Titan-Mischoxidpulver nach der in DE-A-19650500 beschriebenen Methode hergestellt werden, unter der Maßgabe dass der Anteil der gewichtsmässig kleineren Mischoxidkomponente, entweder

20 Siliciumdioxid oder Titandioxid, 20 Gew.-% nicht übersteigt. Im Falle, dass Titandioxid die gewichtsmässig kleinere Komponente ist, wird ein durch Vernebelung erhaltenes Aerosol enthaltend die Lösung oder Suspension eines Salzes einer Titanverbindung in ein Gasgemisch

25 enthaltend ein Siliciumtetrahalogenid, Wasserstoff und Luft eingespeist und mit diesem homogen vermischt und anschliessend das Aerosol-Gas-Gemisch innerhalb einer Brennkammer in einer Flamme zur Reaktion gebracht. Im Falle, dass Siliciumdioxid die gewichtsmässig kleinere

30 Komponente ist, enthält das Aerosol das Salz einer Siliciumverbindung und das Gasgemisch ein Titan-tetrahalogenid.

Als Substrate auf denen die Schicht aufgebracht ist, eignen sich Borosilikatglas, Kieselglas, Glaskeramik, Werkstoffe

35 mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (Ultra Low

Expansion-, ULE-Werkstoffe), oder andere anorganische Substrate.

Unter thermischer Behandlung ist Tempern im Ofen, Flammensintern oder Lasersintern zu verstehen.

- 5 Die Schicht kann eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 1 mm, bevorzugt zwischen 1 μ m und 50 μ m und besonders bevorzugt zwischen 5 μ m und 15 μ m, aufweisen.

10 Die BET-Oberfläche der für die Schicht verwendeten Pulver kann zwischen 5 und 500 m²/g liegen und wird über die Einstellung der Prozessparameter gesteuert. Besonders vorteilhaft sind Pulver mit BET-Oberflächen zwischen 20 und 50 m²/g.

15 Der Titandioxidgehalt des Pulvers kann zwischen 1 und 99 Gew.-% liegen. Besonders bevorzugt ist ein Bereich zwischen 2 und 12 Gew.-%.

20 Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann die Schicht eine Mischung aus Pulvern mit hoher BET-Oberfläche mit mindestens 170 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 70 m²/g enthalten, bevorzugt mit hoher BET-Oberfläche mit mindestens 130 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 90 m²/g enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis der Pulver mit niedriger zu hoher BET-Oberfläche zwischen 40:60 und 99,5:0,5 liegt.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Schicht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf ein Substrat eine Dispersion aufgebracht wird, die Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, und die anschließend durch thermische Behandlung gesintert wird.

30 Als Substrat kann Borosilikatglas, Kieselglas, Glaskeramik, Werkstoffe mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (Ultra Low Expansion-, ULE-Werkstoffe), oder andere anorganische Substrate eingesetzt werden.

Die Dispersion kann von 0,1 bis 60 Gew.-% Pulver enthalten. Besonders bevorzugt ist ein Bereich zwischen 2 und 40 Gew.-%. Besonders für das Aufbringen dicker Schichten ist eine hochgefüllte Dispersion bevorzugt. Die Dispersion kann
5 darüber hinaus noch anorganische oder organische Additive beinhalten. So kann zum Beispiel der pH-Wert der Dispersion mit Tetramethylammoniumhydroxid oder Salzsäure eingestellt sein.

10 Die Dispersion kann hergestellt werden nach dem Fachmann bekannten Methoden, wie zum Beispiel mittels eines Dissolvers, mittels Rotor/Stator, Rührwerkskugelmøhlen oder Hochdruckhomogenisatoren, bei denen sich ein unter hohem Druck stehender vordispersierte Ströme selbst mahlen.

15 Das Aufbringen der Dispersion kann durch Tauchbeschichtung, Streichen, Sprühen oder Rakeln erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Tauchbeschichtung.

Die thermische Behandlung kann zum Beispiel durch Tempern im Ofen, Flammensintern oder Lasersintern erfolgen.

20 Die erfindungsgemäßen Schichten können bei Werkstoffen mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (Ultra Low Expansion-, ULE-Werkstoffe), für photokatalytische Anwendungen, als Beschichtung für selbstreinigende Spiegel (superhydrophiler Bestandteil), für optische Artikel wie Linsen, als Abdichtung für Gase und Flüssigkeiten, als
25 mechanische Schutzschicht, in Verbundwerkstoffen Verwendung finden.

Beispiele

Beispiel 1: Niedrigoberflächiges Silicium-Titan-Mischoxidpulver

5,8 kg/h SiCl_4 und 0,37 kg/h TiCl_4 werden gemeinsam bei ca. 170 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart eingespeist. In diese Mischung werden zusätzlich 3,7 Nm^3/h Wasserstoff sowie 6 Nm^3/h Luft und 0,65 Nm^3/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der Brennerdüse und brennt in den Brennerraum eines wassergekühlten Flammrohres. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm^3/h (Sekundär-)Wasserstoff und 0,3 Nm^3/h Stickstoff eingespeist. Aus der Umgebung werden noch ca. 45 Nm^3/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr mit eingesaugt. Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und das entstandene pyrogene Silicium-Titan-Mischoxidpulver durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Das pyrogene Silicium-Titan-Mischoxidpulver fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von dem Mischoxidpulver entfernt.

Die BET-Oberfläche des Mischoxidpulvers beträgt 42 m^2/g . Die analytische Zusammensetzung zeigt 92,67 Gew.-% SiO_2 und 7,32 Gew.-% TiO_2 .

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, weitere analytische Daten des so erhaltenen Silicium-Titan-Mischoxidpulvers sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 2: Hochoberflächiges Silicium-Titan-Mischoxidpulver

- 5,8 kg/h SiCl_4 und 0,37 kg/h TiCl_4 werden gemeinsam bei ca. 170 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart eingespeist. In diese Mischung werden zusätzlich 2,0 Nm^3/h Wasserstoff sowie 7,7 Nm^3/h Luft eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der Brennerdüse und brennt in den Brennerraum eines wassergekühlten Flammrohres. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm^3/h (Sekundär-) Wasserstoff und 0,3 Nm^3/h Stickstoff eingespeist. Aus der Umgebung werden noch ca. 12 Nm^3/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr mit eingesaugt. Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und das entstandene pyrogene Silicium-Titan-Mischoxidpulvers durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.
- Das pyrogene Silicium-Titan-Mischoxidpulver fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von dem Mischoxidpulver entfernt.
- Die BET-Oberfläche des Mischoxidpulvers des Beispiels 2 beträgt 269 m^2/g . Die analytische Zusammensetzung zeigt 92,68 Gew.-% SiO_2 und 7,32 Gew.-% TiO_2 .

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, weitere analytische Daten des so erhaltenen Silicium-Titan-Mischoxids sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1: Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung der pyrogenen Silicium-Titan-Mischoxidpulver

Beispiel		1	2
SiCl ₄	kg/h	5,8	5,8
TiCl ₄	kg/h	0,37	0,37
Primärluft	Nm ³ /h	6	7,7
O ₂ zus.	Nm ³ /h	0,65	0
H ₂ Kern	Nm ³ /h	3,7	2,0
H ₂ Mantel	Nm ³ /h	0,5	0,5
v _k (norm)	m/s	23,9	22,6
gamma Kern	-	2,29	1,24
lambda Kern	-	1,03	1,61

- 5 Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr (Kern); O₂-zus. = zusätzlich in Kern eingespeister Sauerstoff; H₂-Kern = Wasserstoff in der Kerndüse; v_k (norm) = auf Normzustand (273,15 K, 1 atm) bezogene Gasausströmgeschwindigkeit in der Kerndüse; gamma Kern =
- 10 Wasserstoffverhältnis in der Kerndüse; lambda Kern = Sauerstoffverhältnis in der Kerndüse. Eine ausführliche Darstellung der Begriffe gamma und lambda und ihre Berechnung ist in EP-A-0855368 angegeben.

- 15 **Tabelle 2: Analytische Daten der nach Beispiel 1 und 2 erhaltenen Proben**

Bei- spiel	BET-Ober- fläche m ² /g	pH ⁽¹⁾	Schütt- dichte g/l	Stampf- dichte g/l	Gehalt SiO ₂ Gew.-%	Gehalt TiO ₂ Gew.-%
1	42	4,25	65	84	92,67	7,32
2	269	3,3	26	33	92,68	7,32

(1) 4% wäßrige Dispersion

Beispiel 3: Herstellung einer wässrigen Dispersion
enthaltend das Mischoxidpulver aus Beispiel 1 90 g Wasser
und 10,0 g Mischoxidpulver aus Beispiel 1 werden mittels
eines Dissolvers dispergiert, und ca. 1 Stunde im
5 Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird die Dispersion
durch ein 60 µm Sieb filtriert.

**Beispiel 4: Herstellung einer wässrigen Dispersionen
enthaltend die Mischoxidpulver aus Beispiel 1 und 2**

10 315 g Wasser und 10,5 g Mischoxidpulver aus Beispiel 2 und
24,5 g Mischoxidpulver aus Beispiel 1 werden mittels eines
Dissolvers dispergiert, und ca. 1 Stunde im Ultraschallbad
behandelt. Anschließend wurde die Dispersion durch ein 60
µm Sieb filtriert.

15

**Beispiel 5: Tauchbeschichtung von Borosilikatglas mittels
der Dispersion aus Beispiel 4**

Die Dispersion aus Beispiel 4 wird mittels
Tauchbeschichtung auf ein Borosilikatglas aufgebracht. Die
20 Eintauchgeschwindigkeit in die Dispersion beträgt 3 mm/s,
Die Haltezeit in der Dispersion beträgt 5 s, die
Ausfuhrgeschwindigkeit beträgt ebenfalls 3 mm/s. Die
Trocknung erfolgt an Luft bei Raumtemperatur.

Die Sinterung der auf ca. 300°C vorgeheizten Proben erfolgt
25 mittels eines Lasers (CO₂-Laser Rofin Sinar RS700 SM).

Die Laserleistung beträgt 590 W bei einer Frequenz der
Spiegel von 540 U/min. Die Probe wird mit einer errechneten
Geschwindigkeit von ca. 2,32 mm/sek unter dem Laserstrahl
hindurch bewegt und nach dem Sintern langsam abgekühlt
30 (Umluft-Ofen, 1 h halten bei 500°C, danach in 10 h auf
Raumtemperatur abkühlen).

Die Dicke der transparenten Schicht wurde profilometrisch mit ca. 2,4 μm bestimmt. Die Schicht weist unter dem Lichtmikroskop keine Risse auf.

Patentansprüche:

1. Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer auf einem Substrat aufgetragenen, wässrigen Dispersion, welche flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, durch thermische Behandlung erhalten wird.
5
2. Schicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke zwischen 100 nm und 1 mm, bevorzugt zwischen 1 µm und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 5 µm und 15 µm liegt.
10
3. Schicht nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der Pulver zwischen 5 und 500 m²/g liegt.
4. Schicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Titandioxidgehalt des Pulvers zwischen 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 20 Gew.-%, liegt.
15
5. Schicht nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Mischung aus Pulvern mit hoher BET-Oberfläche mit mindestens 170 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 70 m²/g enthält, bevorzugt mit hoher BET-Oberfläche mit mindestens 130 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 90 m²/g enthält, wobei das Gewichtsverhältnis der Pulver mit niedriger zu hoher BET-Oberfläche zwischen 40:60 und 99,5:0,5 liegt.
20
25
6. Verfahren zur Herstellung der Schicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein Substrat eine Dispersion aufgebracht wird, die Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, und die anschließend durch thermische Behandlung gesintert wird.
30

7. Dispersion hergestellt unter Verwendung von flammenhydrolytisch hergestelltem Silicium-Titan-Mischoxidpulver, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulveranteil zwischen 0,1 und 60 Gew.-% liegt.
- 5 8. Verwendung der Schicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 für Werkstoffe mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (Ultra Low Expansion-, ULE-Werkstoffe), für photokatalytische Anwendungen, als Beschichtung für selbstreinigende Spiegel (superhydrophiler Bestandteil),
10 für optische Artikel wie Linsen, als Abdichtung für Gase und Flüssigkeiten, als mechanische Schutzschicht, als Verwendung in Verbundwerkstoffen.

Zusammenfassung

**Schicht erhalten aus einer wässrigen Dispersion enthaltend
flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-
Mischoxidpulver**

5

Schicht, welche aus einer auf einem Substrat aufgebracht, wässrigen Dispersion, welche flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, durch thermische Behandlung erhalten wird. Sie wird hergestellt, indem auf ein Substrat eine Dispersion aufgebracht wird, die Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, und die anschließend durch thermische Behandlung gesintert wird. Sie kann zum Beispiel bei Werkstoffen mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten Verwendung finden.

15